

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP410140145A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10140145 A  
TITLE: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT MATERIAL AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT PREPARED THEREFROM  
PUBN-DATE: May 26, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
ENOKIDA, TOSHIO  
TAMANO, MICHIKO  
ONIKUBO, SHIYUNICHI  
OKUTSU, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYO INK MFG CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08292274

APPL-DATE: November 5, 1996

INT-CL (IPC): C09K011/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an org. electroluminescent element which has good luminescent and electron injection characteristics, is excellent in stability of luminescent life, and has a high luminescence efficiency, a high luminance, and a long life by using an org. electroluminescent element material comprising a complex compd. contg. a di- to tetravalent metal atom.

SOLUTION: An org. electroluminescent element material represented by formula

I (wherein X is O, S, NR<SP>9</SP>, or >CR<SP>10</SP>R<SP>11</SP>; R<SP>1</SP> to R<SP>11</SP> are each a group represented by formula II, H, a halogen, cyano, nitro, hydroxyl, siloxy, an acyl, carboxyl, sulfo, an alkyl, an alkoxy, an alkylthio, amino, an aryl, a cycloalkyl, an aryloxy, an arylthio. or a

heterocyclic; Z is C or N; M is a di- to tetravalent metal atom; (n) is 2-4; and Y<SP>1</SP> to Y<SP>3</SP> are each H, cyano, an alkyl, a cycloalkyl, an aryl, or a heterocyclic) is used as a luminescent material or electron implantation material in a luminescent layer or electron implantation layer of an electroluminescent element.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-357782

DERWENT-WEEK: 199831

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Material for organic electroluminescence  
elements - of high electron injection efficiency from cathode  
and good emission performance

PATENT-ASSIGNEE: TOYO INK MFG CO LTD[TOXW]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0292274 (November 5, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 10140145 A	May 26, 1998	N/A
C09K 011/06		017

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 10140145A	N/A	1996JP-0292274
November 5, 1996		

INT-CL (IPC): C09K011/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10140145A

BASIC-ABSTRACT:

The material (P1) for organic electroluminescence elements is of formula (1).  
X = an -O-, -S-, -N-R9, -CR10(R11) gp.; R1-R11 = each being a hydrogen or halogen atom or formula -C(Y1)=C(Y2)(Y3) (2), cyano, nitro, hydroxyl, siloxy, acyl, carboxyl, sulpho, opt. substd. alkyl, opt. substd. alkoxy, opt. substd. alkylthio, opt. substd. amino, opt. substd. aryl, opt. substd. cycloalkyl, opt. substd. aryloxy, opt. substd. arylthio, opt. substd. heterocyclic gp.;

Y1, Y2, and Y3 = each independently a hydrogen atom or cyano, opt. substd. alkyl, opt. substd. cycloalkyl, opt. substd. aryl, or opt. substd. heterocyclic gp.; Y2 and Y3 may form a ring opt. contg. O, S, or N atom by binding each other; At least one among R1-R6 gps. is substit. of formula(2);

Adjacent gps.  
among R1-R8 gps. may form a ring opt. contg. O, S, or N atom by binding  
each  
other; Z = a carbon or nitrogen atom; M = a 2-4-valent metal atom; n =  
an  
integer of 2-4.

Also claimed is an organic electroluminescent element (P2), which  
contains  
emission layer or organic cpd. thin layers contg. emission layer  
interposed  
between one pair of electrodes and at least one layer contains (P1).

USE - (P1) is suitably used in mfg. of (P2) that is used in emission  
displays  
and flat light sources.

ADVANTAGE - (P1) shows high electron injection efficiency from the  
cathode and  
excellent emission performance and so (P2) has high brightness, high  
emission  
efficiency, and high reliability with less deterioration in emission  
performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MATERIAL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT HIGH ELECTRON  
INJECTION EFFICIENCY CATHODE EMIT PERFORMANCE

DERWENT-CLASS: E12 L03 U11 U14 X26

CPI-CODES: E24-A03; L03-H04A;

EPI-CODES: U11-A15; U14-J; X26-J;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

A204	A212	A220	A313	A331	A332	A349	A382	A430	A546
A548	A678	A960	B614	B711	B712	B713	B720	B743	B744
B831	B832	B833	C710	D012	D013	D016	D021	D022	D023
D024	D025	D601	D711	E400	E600	F019	F020	F021	F029
G001	G002	G003	G010	G011	G012	G013	G014	G015	G017
G018	G019	G020	G021	G022	G029	G030	G039	G040	G050
G100	G111	G112	G113	G221	G299	G553	G563	H100	H101
H102	H141	H142	H143	H201	H341	H342	H343	H4	H401
H402	H403	H404	H405	H441	H442	H443	H444	H541	H542
H543	H594	H599	H600	H607	H608	H609	H641	H642	H643
H715	H721	H722	H723	H8	J011	J012	J013	J014	J131
J132	J133	J581	J582	J583	K431	K499	L143	L145	L199
M1	M111	M112	M113	M114	M115	M119	M121	M122	M123
M124	M125	M126	M129	M132	M133	M139	M141	M142	M149
M150	M210	M211	M212	M213	M214	M215	M216	M220	M221
M222	M223	M224	M225	M226	M231	M232	M233	M240	M250
M262	M271	M272	M273	M280	M281	M282	M283	M312	M313
M314	M315	M316	M320	M321	M322	M323	M331	M332	M333
M334	M340	M342	M343	M344	M372	M391	M392	M393	M411

M511 M520 M521 M522 M523 M531 M532 M533 M540 M541  
M542 M543 M630 M781 M903 M904 Q454 Q613 W002 W030  
W335  
Markush Compounds  
199831-D2401-U

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

A204 A212 A220 A313 A331 A332 A349 A382 A430 A546  
A548 A678 A960 B614 B711 B712 B713 B720 B743 B744  
B831 B832 B833 C710 D012 D021 D022 D023 D024 D025  
D711 F019 F020 F021 F029 G001 G002 G003 G010 G011  
G012 G013 G014 G015 G017 G018 G019 G020 G021 G022  
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221  
G299 G553 G563 H100 H101 H102 H141 H142 H143 H341  
H342 H343 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442  
H443 H444 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H607 H608  
H609 H641 H642 H643 H715 H721 H722 H723 H8 J011  
J012 J013 J014 J131 J132 J133 J581 J582 J583 K431  
K499 L143 L145 L199 M1 M111 M112 M113 M114 M115  
M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M132 M133  
M139 M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280 M281  
M282 M283 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322  
M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M372  
M391 M392 M393 M411 M511 M520 M521 M522 M523 M531  
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M630 M781 M903 M904  
Q454 Q613 W002 W030 W335  
Markush Compounds  
199831-D2402-U

Chemical Indexing M4 \*03\*

Fragmentation Code

A204 A212 A220 A313 A331 A332 A349 A382 A430 A546  
A548 A678 A960 B614 B711 B712 B713 B720 B743 B744  
B831 B832 B833 C710 D012 D013 D016 D021 D022 D023  
D024 D025 D700 D810 E470 E720 F019 F020 F021 F029  
G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G017  
G018 G019 G020 G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050  
G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H100 H101  
H102 H141 H142 H143 H211 H341 H342 H343 H4 H401  
H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H541 H542  
H543 H594 H599 H600 H607 H608 H609 H641 H642 H643  
H715 H721 H722 H723 H8 J011 J012 J013 J014 J131  
J132 J133 J581 J582 J583 K431 K499 L143 L145 L199  
M111 M112 M113 M114 M115 M119 M121 M122 M123 M124  
M125 M126 M129 M132 M133 M139 M141 M142 M149 M150  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262  
M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M312 M313 M314  
M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334  
M340 M342 M343 M344 M372 M391 M392 M393 M411 M511  
M520 M521 M522 M523 M531 M532 M533 M540 M541 M542  
M543 M630 M781 M903 M904 Q454 Q613 W002 W030 W335  
Ring Index  
01057 01066

Markush Compounds  
199831-D2403-U

Chemical Indexing M4 \*04\*

Fragmentation Code

A204 A212 A220 A313 A331 A332 A349 A382 A430 A546  
A548 A678 A960 B614 B711 B712 B713 B720 B743 B744  
B831 B832 B833 C710 D012 D021 D022 D023 D024 D025  
D810 F019 F020 F021 F029 G001 G002 G003 G010 G011  
G012 G013 G014 G015 G017 G018 G019 G020 G021 G022  
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221  
G299 G553 G563 H100 H101 H102 H141 H142 H143 H341  
H342 H343 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442  
H443 H444 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H607 H608  
H609 H641 H642 H643 H715 H721 H722 H723 H8 J011  
J012 J013 J014 J131 J132 J133 J581 J582 J583 K431  
K499 L143 L145 L199 M111 M112 M113 M114 M115 M119  
M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M132 M133 M139  
M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215  
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232  
M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282  
M283 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323  
M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M372 M391  
M392 M393 M411 M511 M520 M521 M522 M523 M531 M532  
M533 M540 M541 M542 M543 M630 M781 M903 M904 Q454  
Q613 W002 W030 W335

Markush Compounds  
199831-D2404-U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-110276

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-280203

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140145

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.\*

C 0 9 K 11/06

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平8-292274

(22) 出願日 平成8年(1996)11月5日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

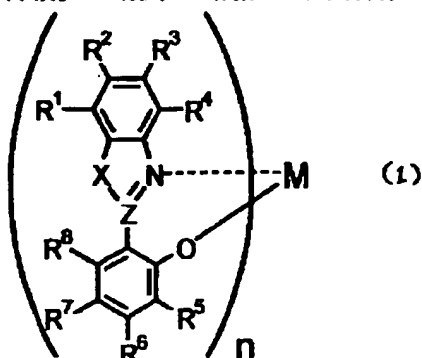
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

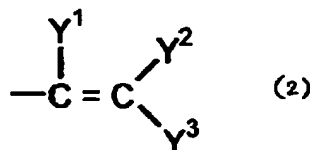
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 陰極からの電子注入効率と発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく高信頼性の E L 素子を提供する。

【解決手段】 一般式1の有機 E L 素子材料。



(1)



(2)

(Y<sup>1</sup> は水素、シアノ基、アルキル基、アリール基、複素環基、Y<sup>2</sup> と Y<sup>3</sup> はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基を表し、Y<sup>2</sup> と Y<sup>3</sup> が結合して酸素、硫黄または窒素を含んで良い環を形成しても良い。) 、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、アリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基を表し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> の1つ以上が一般式2の置換基である。Mは2~4価の金属原子、nは2~4の整数を表す。]

[Xは-O-、-S-、>N-R<sup>9</sup>、>C R

<sup>10</sup> (R<sup>11</sup>)、R<sup>1</sup>~R<sup>11</sup>は独立に一般式2の置換基

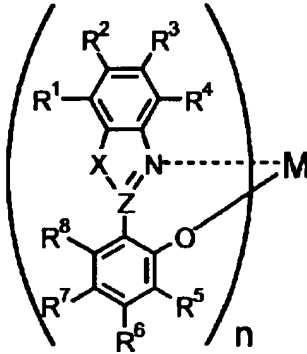


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

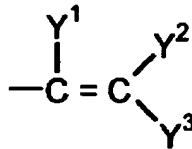
【化1】



【式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>N-R^9$ 、 $>C-R^{10}$  ( $R^{11}$ ) を表し、 $R^1 \sim R^{11}$  は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される置換基

一般式〔2〕

【化2】



(式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$  および  $Y^3$  は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $Y^2$  と  $Y^3$  は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。) 水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1 \sim R^8$  の少なくとも1つは一般式〔2〕で示される置換基である。 $R^1 \sim R^8$  の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。Zは、炭素原子もしくは窒素原子を表す。Mは2価ないし4価の金属原子を表し、nは2～4の整数を表す。]

【請求項2】 一対の電極間に、発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層

である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層と陰極との間の少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

10 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や発光表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用電子注入材料および高輝度、長寿命の発光素子によるものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、発光層において電子と正孔とが再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

20 【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧下において輝度は数100( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光効率は1.5( $\text{lm}/\text{W}$ )であり、実用領域に近い性能を達成している。

30 【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構造の改善により発光輝度は改良されているが、未だ充分ではない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体等の金属錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、素子劣化も問題は解決されていない。このように、現在、発光輝度や発光効率が高く、長時間にわたり安定な発光特性を有する発光材料はなく、発光材料の開発が望まれている。

40 【0005】有機EL素子の有機層の正孔注入材料は、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正

孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0006】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号）等がある。

【0007】電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料を使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0008】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、発光効率および発光輝度等の発光特性の良好な長寿命の有機EL素子の開発のための有機材料の開発が望まれている。

【0009】

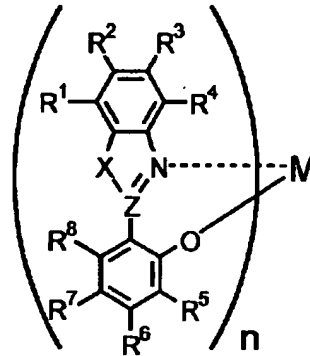
【発明が解決しようとする課題】本発明は、陰極からの電子注入効率が良好であり、発光特性が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子材料により、高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子材料を提供することにより、さらには、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される少なくとも一種の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用した有機EL素子が、発光特性および電子注入特性が良好であり、発光寿命の安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

一般式[1]

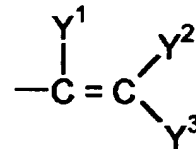
【化3】



〔式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>N-R^9$ 、 $>CR^{10}$  ( $R^{11}$ )を表し、 $R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、下記一般式[2]で示される置換基

一般式[2]

【化4】



〔式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$  および  $Y^3$  は、水素原子、シアノ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $Y^2$  と  $Y^3$  は互いに結合して、酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。）、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 $R^1 \sim R^8$  の少なくとも1つが一般式[2]で示される置換基である。 $R^1 \sim R^8$  の隣接する置換基同士が互いに結合して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含んで良い環を形成しても良い。Zは、炭素原子もしくは窒素原子を表す。Mは、2価ないし4価の金属原子を表し、nは2~4の正の整数を表す。〕

【0011】さらに本発明は、一対の電極間に、発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】さらに本発明は、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エ

レクトロルミネッセンス素子である。

【0013】さらに本発明は、発光層と陰極との間の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

#### 【発明の実施の形態】

【0014】本発明で示される化合物の $R^1 \sim R^{11}$ の置換基について説明する。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。アルキル基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2-メトキシエチル基等がある。アルコキシ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基等がある。アルキルチオ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、トリフルオロエチルチオ基、ペンタフルオロプロピルチオ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルチオ基等がある。アミノ基の具体例としては、炭素数1~20が好ましく、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-ナフチル-1-フェニルアミノ基等がある。アリール基の具体例としては、炭素数6~40が好ましく、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、o-, m-, p-ターフェニル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、9-フェニルアントラニル基、9, 10-ジフェニルアントラニル基、ピレニル基等がある。シクロアルキル基の具体例としては、炭素数4~20が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボナン基、アダマンタン基、4-メチルシクロヘキシル基、4-シアノシクロヘキシル基等がある。アリールオキシ基の具体例としては、酸素原子を介して上記アリール基が結合した基がある。アリールチオ基の具体例としては、硫黄原子を介して上記アリール基が結合した基がある。複素環基の具体例としては、ピロール基、ピロリル基、ピラゾール基、ピラゾリル基、イミダゾール基、トリアゾール基、ヒリジン基、ヒリダジン基、ヒリミジン基、ヒラジン基、トリアジン基、インドール基、アリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、ジシアノフルオレン基、カルバゾール基、オキ

サゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基等がある。上記の置換基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれでも良い。また、この置換基は一つ導入されても良く、複数導入されていてもよい。複数導入の際には、互いに同一でも異なってもよい。また、置換基同士で環を形成しても良い。

【0015】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シアノ基、ニトロ基等がある。また、上記記載のアリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基等が置換基であっても良い。

【0016】また、 $Y^1 \sim Y^3$ の基および置換基としては、 $R^1 \sim R^{11}$ で記載された上記の基及び置換基と同様の基の中から選択されるが、これらに限られるものではない。

【0017】また、一般式[1]において、Mとして好

7

ましい金属原子は、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄、銅、白金、パラジウム、錫、ストロンチウム、スカンジウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ジルコニウム、珪素、ゲルマニウム等の2~4価の金属原子を示すが、これらに限られるものではない。nは金属原子の価数により異なり、2価金属の場合2、3価金属の場合3、4価金属の場合4である。

【0018】以下に、本発明の有機EL素子に使用される一般式〔1〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限られるものではない。

【0019】

【表1】

No.	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

【0020】

8

No.	化 学 構 造
5	
6	
7	
8	

【0021】

(6)

特開平10-140145

9

No.	化学構造
9	
10	
11	
12	

【0022】

10

10

20

No.	化学構造
13	
14	
15	
16	

【0023】

(7)

特開平10-140145

11

No.	化 学 構 造
17	
18	
19	
20	

【0024】

12

10

20

No.	化 学 構 造
21	
22	
23	
24	

【0025】

(8)

特開平10-140145

13

No.	化 学 標 造
25	
26	
27	
28	

【0026】

14

10

20

No.	化 学 標 造
29	
30	
31	
32	

【0027】

(9)

特開平10-140145

15

No.	化学構造
33	
34	
35	
36	

【0028】

16

10

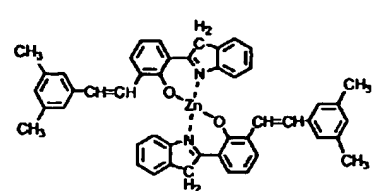
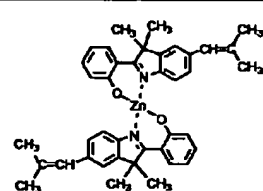
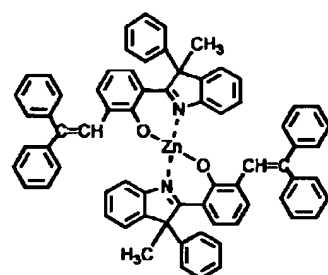
20

No.	化学構造
37	
38	
39	

【0029】



17

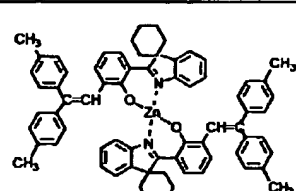
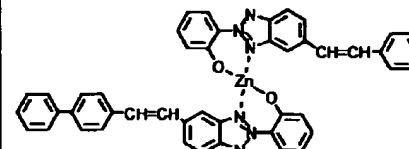
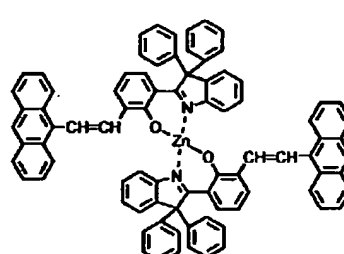
No.	化 学 構 造
4 0	
4 1	
4 2	

【0030】

18

10

20

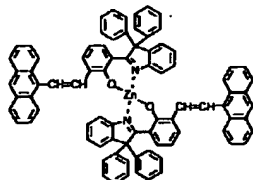
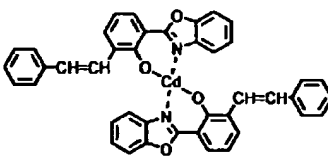
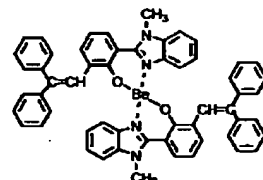
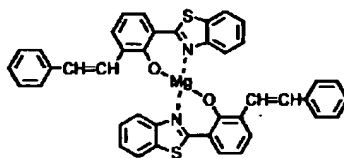
No.	化 学 構 造
4 3	
4 4	
4 5	

【0031】

(11)

特開平10-140145

19

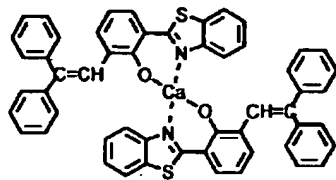
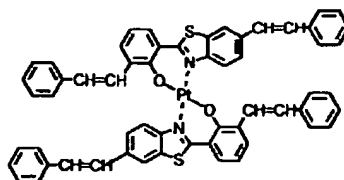
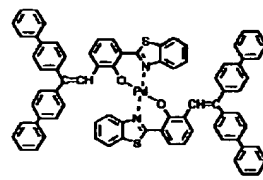
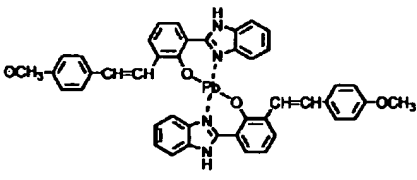
No.	化学構造
46	
47	
48	
49	

【0032】

20

10

20

No.	化学構造
50	
51	
52	
53	

【0033】

21

No.	化学構造
54	
55	
56	
57	

【0034】

22

No.	化学構造
58	
59	
60	
61	

【0035】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、発光材料もしくは電子注入材料として使用することができ、それぞれ、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の発光材料、正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力、陰極からの電子注入性、および発光特性が良好なので、有機EL素子の発光層もしくは電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0036】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層した有機EL素子があるがこれらに限られるものではない。

【0037】(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注

入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増大することができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。(陽極/発光層/電子注入層/陰極)の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上するので、発光輝度や発光効率を向上させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0038】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にして、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。このような多層構造の場合、有機薄膜は四層以上の構造になる場合が多い。

【0039】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0040】本発明の一般式[1]の化合物を電子注入材料として使用した有機EL素子の発光層の発光材料もしくはドーピング材料としては、以下の化合物が挙げられる。アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ジアミン、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、金属錯体化合物等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。上記材料はドーピング材料としても、ホスト材料と共に発光層を形成して、高い発光特性を有する発光層を形成することができる。

【0041】その中でも、金属錯体化合物、ビススチリル色素やジアミン色素等の低分子発光性化合物、共役性

高分子等があげられるが、これらに限られるものではない。金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリノナト)(1-ビフェノラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリノナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリノナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾトリアゾリノナト]フェノラート)亜鉛等があるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0042】発光材料に使用されるビススチリル色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたビススチリル色素がある。

【0043】発光材料に使用されるジアミン色素としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基を連結基としたジアミン色素がある。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0044】発光材料に使用される共役性高分子の連結基としては、C, N, H, O, Sから選ばれる1~200個の原子で構成される化学的に合理的な組み合わせからなる二価の連結基であれば良い。具体的な連結基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミノ基、N-エチルカルバゾール基等があり、ビニル結合とともに繰り返し単位により高分子化合物を形成する。これらの連結基の置換基としては、上記一般式[1]と同様の置換基が挙げられる。繰り返し単位は、2以上10000以下である。

【0045】該共役性高分子の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。例示される共役系重合体としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチルブトキシ)-p-フェニレンビニレン、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0046】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ボルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0047】本発明の有機EL素子に使用する一般式[1]の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式[1]の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式[1]の化合物により形成される電子注

入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0048】本発明の一般式[1]の化合物を発光材料として使用した有機EL素子に併せて使用される正孔注入材料、発光材料、ドーピング材料、電子注入材料は上記の各化合物を使用することができる。また、その際、一般式[1]の化合物の中から適切な化合物を選択して、電子注入材料として使用することもできる。

【0049】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0050】陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NESAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0051】陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In、Mg/Al等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0052】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0053】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0054】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分

な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10  $\mu$ mの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2  $\mu$ mの範囲がさらに好ましい。

【0055】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0056】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いて、電子注入材料として使用した場合、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光材料として使用した場合、発光効率と発光輝度を高くできた。また、素子の薄膜層での電子輸送性、電子注入効率が高いために、素子として非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0057】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

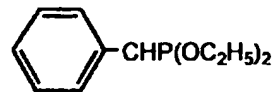
#### 化合物(1)の合成方法

フラスコ中に、2-(2-ヒドロキシ-3-ベンズアルデヒド)ベンゾオキサゾール2.1 g、エタノール200 mlを加え、65℃で攪拌して溶解させる。溶解した後、無水酢酸亜鉛1.0 gを加えて65℃で3時間攪拌し、析出した結晶をろ別、メタノールで洗浄した後に乾燥させて1.9 gの黄白色粉末を得た。この粉末の元素分析、分子量分析、NMRスペクトル分析の結果、ビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ベンズアルデヒド)ベンゾオキサゾール〕亜鉛錯体であった。さらに、フラスコ中に、化5のリン酸エステル4.2 g、上記のビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ベンズアルデヒド)ベンゾオキサゾール〕亜鉛錯体5.2 g、ナトリウムエチレート2.9 g、エタノール75 mlを入れて、加熱還流下で1時間攪拌する。冷却後、エタノール、精製水の順で洗浄、ろ過した後に酢酸エチルで再結晶して4.1 gの微黄色粉末を得た。この粉末の元素分析、分子量分析、NMRスペクトル分析の結果、化合物(1)であることを

確認した。

【0059】

【化5】



#### 【0060】有機EL素子の発光特性の測定方法

有機EL素子の電気特性および発光特性(発光輝度、最大発光輝度)は、有機EL素子に直流もしくは交流電圧を印加して、生じた電流量と発光輝度を測定する。電源は、定電流電源もしくは定電圧電源が利用され、生じた電流を電流計で測定する。発光輝度は、生じた発光を輝度計により測定する。本発明の有機EL素子の発光輝度は、ミノルタカメラ社製のLS-100により測定した。発光効率は、(次世代表示デバイス研究会編「有機EL素子開発戦略」207頁サイエンスフォーラム社)に記載された方法で算出した。本例では、表面抵抗値10 ( $\Omega/\square$ )のITO電極付きガラスを使用した。本発明の有機EL素子材料を、発光材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

#### 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(3)を真空蒸着して膜厚40 nmの発光層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で共蒸着して膜厚100 nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。発光層、陰極は、 $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5 Vで発光輝度320 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度28,000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、5 V印加時での発光効率2.3 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光が得られた。次に、3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度を10,000時間以上保持することが出来た。

#### 【0061】実施例2~27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、表2で示した化合物を真空蒸着して膜厚40 nmの発光層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で共蒸着して膜厚100 nmの陰極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、表2に示す発光特性を示した。次に、3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上

の発光輝度を10,000時間以上保持することが出来た。この結果から、本発明の有機EL素子材料は、優れた電子注入性発光材料であることがわかる。

\*【0062】  
【表2】

\*

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)
2	(1)	410	31,000	2.3
3	(4)	400	33,000	2.5
4	(5)	410	30,000	2.8
5	(8)	510	32,000	3.0
6	(9)	500	31,000	3.1
7	(10)	480	31,000	3.1
8	(12)	400	41,000	2.8
9	(14)	420	32,000	2.7
10	(20)	410	30,000	3.0
11	(23)	380	31,000	3.0
12	(25)	480	32,000	3.2
13	(26)	510	36,000	4.1
14	(31)	490	37,000	3.7
15	(35)	410	37,000	3.5
16	(38)	380	32,000	2.5
17	(42)	420	35,000	2.9
18	(44)	400	35,000	2.8
19	(48)	430	38,000	3.5
20	(54)	450	46,000	3.2
21	(55)	440	42,000	3.8
22	(58)	450	37,000	3.5
23	(57)	420	44,000	3.4
24	(58)	460	43,000	3.7
25	(59)	420	39,000	3.3
26	(60)	380	35,000	3.0
27	(61)	320	29,000	3.1

発光輝度と発光効率は直流5(V)印加時の値を示す。

#### 【0063】実施例28

ITO電極付きガラス板とN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンとの間に、無金属フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度740(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度33,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率3.3(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。本実施例の素子は、直流電圧5Vでの発光輝度が高く、低電圧で駆動する際に有利である。

#### 【0064】実施例29

陰極をアルミニウムとリチウムを100:2で共蒸着する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度670(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度40,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率3.7(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

#### ※【0065】比較例1

発光材料として、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度190(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度14,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.2(lm/W)の発光が得られた。

【0066】次に、本発明の有機EL素子材料を、電子注入材料として使用した場合の実施例を以下に示す。

#### 実施例30

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンとを50:1の重量比で真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(15)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度1200(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度110,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率8.9(lm

※50

## 31

／W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

## 【0067】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、化合物(26)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(31)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度710 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度41,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率4.2 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0068】実施例32

ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40nmの発光層を得る以外は実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度290 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度31,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.5 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0069】実施例33

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値10 (Ω/□)のITO電極付きPESフィルム基板を使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度690 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度43,000 (cd

## 32

/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率5.8 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0070】比較例2

化合物(31)に代えて、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで波高輝度220 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度12,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.1 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、340時間で初期輝度の1/2以下の発光輝度まで低下した。

## 【0071】比較例3

化合物(26)に代えて、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例31と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度450 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度24,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.1 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 (mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以下の発光輝度に1,500時間で低下した。

【0072】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

## 【0073】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した発光特性および電子注入特性を得たためと思われる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内